

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363326

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C08J 9/12
// C08L 77:00

(21)Application number : 2001-170918

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 06.06.2001

(72)Inventor : OKITA SHIGERU
AKATSU TATSUO
SATO SHUNJI

(54) POLYAMIDE RESIN FOAM MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyamide resin foam molded product having a fine and uniform foamed state without impairing an inherent characteristic possessed by a polyamide resin.

SOLUTION: The polyamide resin foam molded product is obtained by introducing the polyamide resin and a super-critical fluid to an injection molding machine and injection-molding them. It is characterized that the polyamide resin satisfies a formula: $[COOH] > [NH_2]$ (provided $[NH_2]$ represents a concentration of a terminal amino group, $[COOH]$ represents a concentration of a terminal carboxy group and each unit is mol/g).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363326

(P2002-363326A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 J 9/12

C F G

C 0 8 J 9/12

C F G

4 F 0 7 4

// C 0 8 L 77:00

C 0 8 L 77:00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-170918(P2001-170918)

(22) 出願日 平成13年6月6日(2001. 6. 6)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

(72) 発明者 赤津 龍雄

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

(72) 発明者 佐藤 俊二

愛知県名古屋市中区大津町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂発泡成形品

(57) 【要約】

【課題】 ポリアミド樹脂の有する本来の特性を損なうことなく微細かつ均一な発泡状態を有するポリアミド樹脂発泡成形品を提供する。

【解決手段】 ポリアミド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られるポリアミド樹脂発泡成形品であって、前記ポリアミド樹脂が式 $[COOH] > [NH_2]$ (ただし、 $[NH_2]$ は末端アミノ基濃度を、 $[COOH]$ は末端カルボキシル基濃度を表し、単位はそれぞれ mol/g である。) を満たすことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られるポリアミド樹脂発泡成形品であって、前記ポリアミド樹脂が式 $[\text{COOH}] > [\text{NH}_2]$ （ただし、 $[\text{NH}_2]$ は末端アミノ基濃度を、 $[\text{COOH}]$ は末端カルボキシル基濃度を表し、単位はそれぞれ mol/g である。）を満たすことを特徴とするポリアミド樹脂発泡成形品。

【請求項2】 前記ポリアミド樹脂が無機充填剤を含有することを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂発泡成形品。

【請求項3】 前記無機充填剤がガラス繊維および／または炭素繊維であることを特徴とする請求項2記載のポリアミド樹脂発泡成形品。

【請求項4】 前記ポリアミド樹脂がナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリアミド樹脂発泡成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアミド樹脂の有する本来の特性を損なうことなく微細かつ均一な発泡状態を有するポリアミド樹脂発泡成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、その優れた成形性、機械特性、耐久性、耐オイル・薬品性および耐磨耗性などを有していることから、これらの特性を生かして、自動車用途を始めとする種々の用途に広く利用されている。

【0003】しかるに、ポリアミド樹脂の各種用途においては、さらなる軽量化の要望が強くなっており、そのためにポリアミド樹脂発泡成形品の製造方法の開発が行われている。

【0004】例えば、プラスチック技術全書、9巻、ポリアミド樹脂、工業調査会、1979年発行の29ページ～30ページには、ポリアミド樹脂に関する有機または無機の分解性発泡剤による発泡成形方法、窒素や炭酸ガスのような不活性ガスを用いた発泡成形方法、および揮発性液体発泡剤による発泡成形方法などについて記載されている。

【0005】一方、近年では、超臨界流体を用いた発泡成形技術の研究開発が盛んに行われており、射出成形機に超臨界状態の窒素ガスや炭酸ガスを導入して発泡成形品を得るといった射出成形技術が開発されている。

【0006】例えば、超臨界流体を樹脂材料に連続的に導入して材料を発泡させて得られる発泡体（米国特許第4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号）、およびスチレン系樹脂50～99重量部とポリプロピレ

ン樹脂1～50重量部からなる樹脂組成物を射出成形する際に超臨界流体を導入して発泡成形品を得る方法（特開平10-24436号公報）が知られている。

【0007】また、超臨界流体を利用した射出成形によるポリアミド樹脂成形品の例が、プラスチックエージ、2001年、1月号、123～130ページに記載されている。

【0008】しかしながら、前記プラスチック技術全書、9巻、ポリアミド樹脂、工業調査会、1979年発行の29ページ～30ページに記載されている有機または無機の分解性発泡剤による発泡成形方法、窒素や炭酸ガスのような不活性ガスを用いた発泡成形方法、および揮発性液体発泡剤による発泡成形方法では、ポリアミド樹脂の融点が高く、成形温度が高いこと、また、ポリアミド樹脂が化学構造的に化学発泡剤の分解温度を低下させる作用があることに起因して、微細かつ均一な発泡状態を形成させることが難しく、結果としてポリアミド樹脂本来の特性が発揮できないという問題点があった。

【0009】また、前記米国特許第4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号および前記特開平10-24436号公報には、超臨界流体を用いた発泡射出成形方法が記載されているものの、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号および前記特開平10-24436号公報には、ポリアミド樹脂の発泡成形品に関する記載が全く無く、僅かに米国特許第4473665号には、その請求項24にポリアミド樹脂の使用について記載されているが、実際にポリアミド樹脂に適用した実施例の記載は認められないばかりか、ポリアミド樹脂の種類や末端基構造などの化学構造の影響についても全く開示されていない。

【0010】一方、プラスチックエージ、2001年、1月号には、超臨界流体を利用した射出成形によるポリアミド樹脂成形品が実例写真として記載されているものの、発泡状態や成形品の物性については全く開示されていないばかりか、使用したポリアミド樹脂の種類や末端基構造などの化学構造に関しても全く言及されていない。

【0011】このように、ポリアミド樹脂を用いて、その特性を損なわずに、微細かつ均一な発泡状態を有する射出発泡成形品を得ることについては、これまで見出されていないかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0013】したがって、本発明の目的は、ポリアミド樹脂の有する本来の特性を損なうことなく微細かつ均一な発泡状態を有するポリアミド樹脂発泡成形品を提供す

ることにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討した結果、特定の末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度を有するポリアミド樹脂を用い、このポリアミド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形することによって、上記の目的に合致したポリアミド樹脂発泡成形品が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0015】すなわち、本発明のポリアミド樹脂発泡成形品は、ポリアミド樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られるポリアミド樹脂発泡成形品であって、前記ポリアミド樹脂が式 $[\text{COOH}] > [\text{NH}_2]$ (ただし、 $[\text{NH}_2]$ は末端アミノ基濃度を、 $[\text{COOH}]$ は末端カルボキシル基濃度を表し、単位はそれぞれ mol/g である。) を満たすことを特徴とする。

【0016】そして、本発明のポリアミド樹脂発泡成形品においては、前記ポリアミド樹脂が無機充填剤を含有すること、前記無機充填剤がガラス繊維および/または炭素繊維であること、および前記ポリアミド樹脂がナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12から選ばれた1種以上であることが、いずれも好ましい条件である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリアミド樹脂発泡成形品について詳細に説明する。なお、以下に述べる本発明において、「重量」とは「質量」を意味する。

【0018】本発明で用いられるポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド樹脂のことであり、式 $[\text{COOH}] > [\text{NH}_2]$ (ただし、 $[\text{NH}_2]$ は末端アミノ基濃度を、 $[\text{COOH}]$ は末端カルボキシル基濃度を表し、単位はそれぞれ mol/g である。) を満たすことを必須の要件とするものである。

【0019】末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいポリアミド樹脂を使用する場合には、微細かつ均一な発泡状態を形成させることができない。その理由は完全には明らかにされてはいないが、恐らく超臨界流体の分散状態が、溶解したポリアミド樹脂と超臨界流体との親和性に依存し、ポリアミド樹脂の末端基の構造が超臨界流体との親和性に影響するためであると推定される。

【0020】上記の式を満足する限りにおいては、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ に特に制限はないが、通常は $2 \times 10^{-5} \sim 13 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ の範囲であり、 $3 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ の範囲であることが好ましい。

【0021】また、ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ についても、上記の式を満足する限

りにおいては特に制限はないが、通常は $2 \times 10^{-5} \sim 13 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ の範囲であり、 $3 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ の範囲であることが好ましい。

【0022】本発明で使用されるポリアミド樹脂の種類については、上記の式を満足する限りは特に制限はない。

【0023】本発明で使用されるポリアミド樹脂の主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、p-アミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーまたはコポリマーを、各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0024】本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6/66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン

66/6T/6I)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)、ポリノナメチレンイソフタルアミド(ナイロン9I)、ポリノナメチレンテレフタルアミド/ポリノナメチレンイソフタルアミド(ナイロン9T/9I)、ナイロン12、ナイロン11およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。なお、ここで、Tはテレフタル酸単位を表し、Iはイソフタル酸単位を表す。

【0025】本発明で使用するポリアミド樹脂のとりわけ好ましい例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12を挙げることができ、さらにこれらポリアミド樹脂の耐熱性、振動溶着性などの特性向上を目的に、2種以上のポリアミド樹脂の混合物として用いることも実用上好適である。

【0026】本発明で使用されるポリアミド樹脂の重合度には特に制限はないが、通常、ポリアミド樹脂1gを98%硫酸100mLに溶解した溶液を用いて25℃で測定した相対粘度 η_r が2.0~8.0、好ましくは2.3~6.5、さらに好ましくは2.5~4.5での範囲であることが望ましい。

【0027】なお、本発明で使用するポリアミド樹脂は、必要に応じて無機充填剤を含有することができる。

【0028】無機充填材としては、一般に強化ポリアミド樹脂に使用されるガラス繊維が好ましいが、その他の様々な繊維状または非繊維状の無機強化材を用いることにより、さらに成形品表面性などの改善を図ることが可能である。本発明で使用するガラス繊維の繊維径、繊維長については特に限定はない。その他の無機充填材の例としては、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材などが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら無機充填材を複数種類併用することも可能である。また、これら繊維状/非繊維状の無機充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で同時にもしくは予備的に処理して使用することは、より優れた機械的特性

や成形品外観を得る意味において好ましい。

【0029】本発明における無機充填材の添加量に特に制限はないが、通常はポリアミド樹脂100重量部に対して50~400重量部、好ましくはポリアミド樹脂100重量部に対して25~300重量部である。

【0030】さらに、本発明の目的を損なわない範囲であれば、要求される特性に応じて、主要構成成分であるポリアミド樹脂に対し、他のポリアミド樹脂や他のポリマー類、添加剤、結晶核剤、耐熱剤や紫外線吸収剤などの安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤およびカップリング剤などを添加することも可能である。

【0031】本発明で使用される超臨界流体としては、ポリアミド樹脂の射出成形時に超臨界状態となって使用されるものである限り、特に制限はなく、単一物質であっても、混合物であってもかまわない。一般には、二酸化炭素、窒素、アルゴンおよびヘリウムなどの不活性ガスが使用され、二酸化炭素および窒素が好ましく用いられる。特に好ましくは二酸化炭素である。

【0032】ポリアミド樹脂の射出成形時に注入される超臨界流体の量については、特に制限はないが、通常はポリアミド樹脂100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.05~50重量部、さらに好ましくは0.1~30重量部の範囲である。

【0033】射出成形中に熔融ポリアミド樹脂に超臨界流体を注入する方法には、特に制限はないが、たとえば、気体状態の不活性ガスをそのまま注入する方法、加圧して注入する方法、減圧して注入する方法、および液体状態または超臨界流体状態の不活性ガスをプランジャーポンプなどにより注入する方法などが挙げられる。

【0034】次に、本発明のポリアミド樹脂発泡成形品を製造する方法の一例を図1の構成概略図を用いて説明する。

【0035】まず、成形材料としてのポリアミド樹脂ペレットAを押出機のホッパーBより供給し、加熱熔融させる。超臨界流体となる窒素や炭酸ガスなどの不活性ガスはボンベKより供給され、昇圧ポンプJによって昇圧された後、シリンダーD内の熔融したポリアミド樹脂に供給される。この際、シリンダーDの内部は、供給された不活性ガスが超臨界状態を保ち、熔融ポリアミド樹脂内に短時間で溶解・拡散されるように、臨界温度以上かつ臨界圧力以上に保たれている。例えば、窒素の場合の臨界温度は-127℃、臨界圧力は3.5MPaであり、炭酸ガスの場合の臨界温度は31℃、臨界圧力は7.4MPaである。

【0036】シリンダーD内にて熔融ポリアミド樹脂と不活性ガスがスクリュウCによって混練され、さらにスタティックミキサーEおよび拡散チャンパーFで熔融ポリアミド樹脂と不活性ガスの完全相溶状態が形成され、続いて金型IのキャビティHに射出され、圧力解放され

て微細発泡成形品が形成される。

【0037】ここで、金型I内にカウンタープレッシャーを負荷させることにより発泡径をコントロールすることも可能であり、必要に応じてガスボンベから不活性ガスを供給してもかまわない。その際の圧力としては特に制限はないが、0.5～15MPaの範囲であることが好ましい。

【0038】また、金型内で急激に圧力低下させて発泡を促進させる方法として、熔融ポリアミド樹脂を金型IのキャビティH内に射出した後、金型のコアの一部または全部を後退させて金型内容積を急激に増大させてもかまわない。

【0039】本発明のポリアミド樹脂発泡成形品は、一般にポリアミド樹脂が適用し得るあらゆる用途に適用可能である。例えば、軽量化要求の大きい自動車分野としては、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、バランスシャフトギア、オイル制動バルブ、オイルレベルゲージ、オイルクリーナーケース、ラジエータータンク、ウォーターポンプインペラー、サーモスタットハウジング、クーリングファン、インタークーラータンク、エアーダクト、エアコントロールバルブ、エアレギュレーター、エアフローメーターハウジング、エアーダクトインテーク、サイレンサー、レゾネーター、排ガスポンプサイドシール、排ガスバルブ、キャブレター、ガソリン噴射ノズル、ピストンバルブ、キャブレターバルブ、サージタンク、フューエルフィルターハウジング、フューエルストレーナー、フューエルセジメンタルケース、キャニスター、EGIチューブ、ソレノイドバルブ、ガソリンフロート、ガソリンチャンバー、フューエルチェックバルブ、フューエルインジェクター、フューエルインジェクターコネクター、フューエルインジェクターノズルカバー、フューエルフィルターキャップ、マスタースリリンダーピストン、クラッチオイルリザーバー、スラストワッシャー、シフトアームコーティング、シフトレバーノブ、トランスミッションケース、トルコンスラストワッシャー、トランスミッションブッシュ、パワーステアリングタンク、ステアリングコラムカバー、ステアリングホーンパッド、ステアリングボールジョイント、ホイールフルキャップ、ホイールキャップセンター、ホイールセンターハブキャップ、ブレーキオイルリザーバー、ブレーキオイルフロート、ブレーキリザーバーキャップ、サイドブレーキワイヤープロテクター、ラジエーターグリル、フロントエンドバンパー、リアエンドバンパー、バンパーモール、フロントフェンダー、サイドミラーステイ、サイドミラーハウジング、エンブレム、リトラクタブルヘッドランプカバー、電動ミラーベース、フューエルリッド、ボンネットフードルーパー、エクストラクトグリル、ドア、サイドルーパー、ドアラッチカバー、ドアサイドモール、アウタードアハンドル、ピラールーパー、トランクロアーバックフィニッシャー、

トランクリアエプロン、ハッチバックスライドブラケット、ライセンスプレート、ライセンスプレートポケット、フューエルリッド、サンルーフフレーム、サイドモール、ウィンドウピボット、ウィンドウガラススライダー、ウィンドウモール、エアースポイラー、インストールメントパネルコア、リッドアウター、センタークラスター、スイッチ、アッパーガーニッシュ、リッドクラスター、メーターフード、メーターパネル、グローブボックス、チェンジレバーカバー、グローブボックスリッド、グローブボックスノブ、グローブドアアウター、アッシュトレイランプハウジング、アッシュトレイパネル、サンバイザーブラケット、サンバイザーシャフト、サンバイザーホルダー、ピラーガーニッシュ、ルームミラーステイ、レギュレーターハンドル、ドアトリム、インサイドドアロックノブ、インナーロックノブ、ウィンドウレギュレーターハンドル、ウィンドウレギュレーターハンドルノブ、ルーフサイドレールガーニッシュ、アームレストインサート、アームレストベース、アームレストガイド、リアシェルフサイド、ヘッドレストガイド、シートベルトタングプレート、シートベルトリトラクターギア、シートベルトバックル、シートベルトスルーアンカー、リッドクラスター、安全ベルト機構部品、クーラーシロッコファン、クーラーバキュームポンプ、エアコンマグネットクラッチボビン、エアコンアクチュエーター、コンプレッサーバルブ、エアーベンチレーションフィン、エアコン調節ツマミ、ヒーターコアタンク、ヒーターバルブ、ジェネレーターコイルボビン、ジェネレーターカバー、ジェネレーターブッシュ、サーキットボード、ブラシホルダー、コンデンサーケース、レギュレーターケース、スターターレバー、スターターコイルボビン、スターターインターバルギア、ディストリビューターポイントブッシュ、イグニッションコイルケース、イグニッションコイルボビン、ディストリビューター絶縁端子、ディストリビューターキャップ、スリーブベアリング、ヘリカルギア、バキュームコントローラー、ジャンクションボックス、ワイヤーハーネスコネクター、リレーターミナルベースケース、コイルボビン、ヒューズボックス、スイッチベース、リレーケース、各種スイッチ基板、ランプソケット、ランプリフレックター、バックホーンハウジング、サイレントギア、パワーウィンドウスイッチ基板ケース、ワイパーレバー、ウォッシャーモーターハウジング、ワイパーモーターインシュレーター、ワイパーアームヘッドカバー、ウォッシャーノズル、ワイパーアームヘッド、スピードメータードリブンギア、スピードメーターコントロール、メーターコネクター、回転センサー、スピードセンサー、パワーシートギアハウジング、ブラシホルダー、コンミュテーター、モーターギア、ボンネットクリップ、モールクリップ、内装クリップ、バンパークリップ、電気配線用バンドクリップ、アンテナインナーチューブ、フェン

ダー、スポイラー、ルーフレール、テールゲートおよびバンパーなどが挙げられる。

【0040】また、その他の用途として、パソコン、液晶プロジェクター、モバイル機器、携帯電話などの筐体、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、各種電気・電子部品、医療機器、食品容器、家庭・事務用品、建材関係部品および家具用部品などが挙げられる。

【0041】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例および比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は、全て重量%を意味する。

【0042】また、各種特性の評価は次に記載の方法により行った。

【ポリアミド樹脂の相対粘度 (η_r)】ポリアミド樹脂 1 g を正確に秤量して 98% 硫酸 100 mL に室温で溶解し、オストワルド粘度計を用いて 25℃ にて測定した。

【ポリアミド樹脂のアミノ末端基濃度】ポリアミド樹脂 0.5~2 g を正確に秤量し、フェノール/エタノール混合溶液 (比率: 84/16 重量%) 25 mL に室温で溶解した。この溶液に指示薬としてチモールブルーを添加し、0.02 規定の塩酸で滴定した。

【ポリアミド樹脂のカルボキシル末端基濃度】ポリアミド樹脂 0.5~2 g を正確に秤量し、ベンジルアルコール 20 mL に 195℃ で溶解した。この溶液に指示薬としてフェノールフタレインを添加し、0.02 規定の水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。

【射出成形機】

- ・最大型締力 2000 kN
- ・スクリー径 42 mm ($L/D=28$)

【比重】得られた成形品を用い、ASTM D792 に準じて測定した。

【機械特性】

- ・引張強度: ASTM D638 に準じて測定した。
- ・曲げ弾性率: ASTM D790 に準じて測定した。

【そり、ひけ】得られた成形品のそり、ヒケを目視により評価した。

【0043】【参考例1】ナイロン6樹脂 (A-1) の製造

30 L のステンレス製オートクレーブに、 ϵ -カプロラクタム 10 kg、安息香酸 2.16 g、イオン交換水 200 g を仕込み、窒素置換の後、密閉して 250℃ で 12 時間加熱・攪拌することによりナイロン6樹脂を調製した。得られたナイロン6樹脂 (A-1) をオートクレーブの下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。このペレットを沸騰水中で 15 時

間抽出した後、80℃ で 24 時間真空乾燥した。得られたナイロン6樹脂 (A-1) の相対粘度 η_r は 2.69、末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ は $5.25 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ は $5.61 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

【0044】【参考例2】ナイロン6樹脂 (A-2) の製造

安息香酸の代わりに、酢酸を 1.06 g 使用した以外は、参考例1と同様にしてナイロン6樹脂を製造した。得られたナイロン6樹脂 (A-2) の相対粘度 η_r は 2.68、末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ は $5.31 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ は $5.58 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

【0045】【参考例3】ナイロン6樹脂 (A-3) の製造

安息香酸の代わりに、ヘキサメチレンジアミンを 41.06 g 使用した以外は、参考例1と同様にしてナイロン6樹脂を製造した。得られたナイロン6樹脂 (A-3) の相対粘度 η_r は 2.36、末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ は $9.01 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ は $3.85 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

【0046】【参考例4】ナイロン6樹脂 (A-4) の製造

安息香酸を使用せず、重合時間を 16 時間に延長した以外は、参考例1と同様にしてナイロン6樹脂を製造した。得られたナイロン6樹脂 (A-4) の相対粘度 η_r は 3.22、末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ は $3.86 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ は $4.14 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

【0047】【参考例5】ナイロン66樹脂 (B-1) の製造

30 L のステンレス製オートクレーブに、ナイロン66塩 (ヘキサメチレンジアミン-アジピン酸の等モル塩) の 80% 水溶液および安息香酸 (ナイロン66塩 10 kg に対して 1.86 g) を投入し、内温 250℃、内圧 1.5~2.0 MPa に保って 3 時間重合した。その後徐々に放圧しながら内圧を常圧に戻し、内温を 270~280℃ に上げ、更に 1 時間重合させた。得られたナイロン66樹脂をオートクレーブの下部からストランドで抜き出し、ペレット化した後、80℃ で 24 時間真空乾燥した。得られたナイロン66樹脂 (B-1) の相対粘度 η_r は 2.62、末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ は $5.38 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ は $5.60 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ であった。

【0048】【参考例6】ナイロン66樹脂 (B-2) の製造

安息香酸の代わりに、酢酸 (ナイロン66塩 10 kg に対して 0.91 g) を使用した以外は、参考例5と同様にしてナイロン66樹脂を製造した。得られたナイロン

66樹脂(B-2)の相対粘度 η_r は2.65、末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ は $5.41 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ は $5.66 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であった。

【0049】[参考例7] ナイロン66樹脂(B-3)の製造

安息香酸の代わりに、ヘキサメチレンジアミンを35.41g使用した以外は、参考例1と同様にしてナイロン66樹脂を製造した。得られたナイロン66樹脂(B-3)の相対粘度 η_r は2.37、末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ は $9.13 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ は $3.89 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であった。

【0050】[参考例8] ナイロン66樹脂(B-4)の製造

安息香酸を使用せず、初期の重合時間を5時間に、後期の重合時間を3時間に延長した以外は、参考例5と同様にしてナイロン66樹脂を製造した。得られたナイロン66樹脂(B-4)の相対粘度 η_r は3.21、末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ は $3.86 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ は $4.32 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であった。以下の実施例では、全て図1に構成概略を示す射出成形機を使用した。シリンダー温度はホッパー側からノズル側に向けて以下のように設定した。

- ・ナイロン6樹脂 : 225℃/235℃/245℃/240℃
- ・ナイロン66樹脂 : 240℃/250℃/265℃/260℃
- ・ガラス繊維強化ナイロン6樹脂 : 245℃/250℃/255℃/250℃
- ・ガラス繊維強化ナイロン66樹脂 : 255℃/260℃/275℃/270℃。

【0051】また、成形品はASTM1号引張試験片および50mm×50mm×30mmサイズで厚み1.5mmの箱の2種を成形し、前者で比重、引張特性、曲げ特性を測定し、後者でソリ、ヒケの評価を行った。金型温度はいずれの場合も30℃とした。超臨界流体としては窒素または炭酸ガスを使用し、注入量はポリアミド樹脂またはポリアミド樹脂組成物100gに対して1gとした。

【0052】[実施例1~3] 参考例1、2および4で製造したナイロン6樹脂(A-1)、(A-2)および(A-4)を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0053】[実施例4~6] 参考例5、6および8で製造したナイロン66樹脂(B-1)、(B-2)および(B-4)を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物

性および外観の評価結果を表1に示す。

【0054】[実施例7~9] 参考例1、2および4で製造したナイロン6樹脂(A-1)、(A-2)および(A-4)を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0055】[実施例10~12] 参考例5、6および8で製造したナイロン66樹脂(B-1)、(B-2)および(B-4)を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0056】[実施例13~15] 参考例1、2および4で製造したナイロン6樹脂(A-1)、(A-2)および(A-4)に対して、それぞれガラス繊維(繊維径10 μm 、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製…表ではGFと略称)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0057】[実施例16~18] 参考例5、6および8で製造したナイロン66樹脂(B-1)、(B-2)および(B-4)に対して、それぞれガラス繊維(繊維径10 μm 、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0058】[実施例19~21] 参考例1、2および4で製造したナイロン6樹脂(A-1)、(A-2)および(A-4)に対して、それぞれガラス繊維(繊維径10 μm 、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0059】[実施例22~24] 参考例5、6および8で製造したナイロン66樹脂(B-1)、(B-2)および(B-4)に対して、それぞれガラス繊維(繊維径10 μm 、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0060】[実施例25~26] 参考例1で製造したナイロン6樹脂(A-1)に対して、PAN系炭素繊維(繊維径7 μm 、6mmチョップドストランド、東レ製…表ではCFと略称)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスまたは炭酸ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0061】[実施例27～28] 参考例5で製造したナイロン66樹脂(B-1)に対して、PAN系炭素繊維(繊維径7 μ m、6mmチョップドストランド、東レ製)を30重量%溶融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスまたは炭酸ガスを用いて超臨界発泡成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0062】
【表1】

【表1】

実施例	ナイロン樹脂	ファイバー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μ m)	引張特性		曲げ特性		モリ*	ひげ*
						強度 (MPa)	破断伸び (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	PA66 A-1 (参考例1)	—	窒素	1.05	7.4	68	70	93	2.31	○	○
2	PA66 A-2 (参考例2)	—	窒素	1.06	7.0	69	71	92	2.32	○	○
3	PA66 A-4 (参考例4)	—	窒素	1.05	7.0	68	70	93	2.32	○	○
4	PA66 A-5 (参考例5)	—	窒素	1.06	6.8	69	51	98	2.44	○	○
5	PA66 A-6 (参考例6)	—	窒素	1.07	6.8	68	51	97	2.46	○	○
6	PA66 A-8 (参考例8)	—	窒素	1.05	7.0	68	52	98	2.46	○	○
7	PA66 A-1 (参考例1)	—	炭酸ガス	1.04	6.6	70	72	94	2.33	○	○
8	PA66 A-2 (参考例2)	—	炭酸ガス	1.04	6.4	71	73	94	2.33	○	○
9	PA66 A-4 (参考例4)	—	炭酸ガス	1.05	6.4	70	72	94	2.34	○	○
10	PA66 A-5 (参考例5)	—	炭酸ガス	1.04	6.6	71	53	99	2.47	○	○
11	PA66 A-6 (参考例6)	—	炭酸ガス	1.04	6.4	70	53	100	2.48	○	○
12	PA66 A-8 (参考例8)	—	炭酸ガス	1.05	6.4	70	54	99	2.49	○	○
13	PA66 A-1 (参考例1)	GF/30wt%	窒素	1.27	6.0	157	4.1	221	7.49	○	○
14	PA66 A-2 (参考例2)	GF/30wt%	窒素	1.26	6.2	158	4.0	222	7.49	○	○
15	PA66 A-4 (参考例4)	GF/30wt%	窒素	1.27	6.0	157	4.0	221	7.50	○	○
16	PA66 A-5 (参考例5)	GF/30wt%	窒素	1.28	6.0	169	3.7	233	7.66	○	○
17	PA66 A-6 (参考例6)	GF/30wt%	窒素	1.27	6.0	158	3.6	234	7.67	○	○
18	PA66 A-8 (参考例8)	GF/30wt%	窒素	1.27	6.2	159	3.6	234	7.67	○	○
19	PA66 A-1 (参考例1)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.25	5.8	160	3.9	223	7.51	○	○
20	PA66 A-2 (参考例2)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.24	6.0	159	3.8	223	7.50	○	○
21	PA66 A-4 (参考例4)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.25	5.8	160	3.8	224	7.50	○	○
22	PA66 A-5 (参考例5)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.25	5.8	161	3.5	225	7.68	○	○
23	PA66 A-6 (参考例6)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.25	5.8	160	3.4	226	7.69	○	○
24	PA66 A-8 (参考例8)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.25	5.8	161	3.4	226	7.69	○	○
25	PA66 A-1 (参考例1)	CF/30wt%	窒素	1.18	6.2	170	2.6	238	14.45	○	○
26	PA66 A-1 (参考例1)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.17	5.8	172	2.8	240	14.47	○	○
27	PA66 A-5 (参考例5)	CF/30wt%	窒素	1.18	6.0	173	2.6	240	15.31	○	○
28	PA66 A-5 (参考例5)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.19	5.6	174	2.8	242	15.33	○	○

* ○：リ、ヒゲが認められない △：リ、ヒゲが若干認められる ×：著しいリ、ヒゲが認められる

【参考例9～14】 超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例1～6と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0063】[参考例15～20] 超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例13～18と同様にして射出成

形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0064】[参考例21] 超臨界流体を注入しないこと以外は実施例25と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0065】【参考例22】超臨界流体を注入しないこと以外は実施例27と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性

および外観の評価結果を表2に示す。

【0066】

【表2】

【表2】

参考例	ナイロン樹脂	ファイラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸び (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
9	PA6 A-1 (参考例1)	—	—	1.13	—	80	85	110	2.81	×	△
10	PA6 A-2 (参考例2)	—	—	1.13	—	79	85	111	2.80	×	△
11	PA6 A-4 (参考例4)	—	—	1.13	—	80	91	110	2.63	×	△
12	PA66 A-5 (参考例5)	—	—	1.14	—	80	59	115	2.90	×	△
13	PA66 A-6 (参考例6)	—	—	1.14	—	81	60	115	2.91	×	△
14	PA66 A-8 (参考例8)	—	—	1.14	—	80	67	116	2.74	×	△
15	PA6 A-1 (参考例1)	GF/30wt%	—	1.35	—	185	4.5	260	8.79	×	△
16	PA6 A-2 (参考例2)	GF/30wt%	—	1.36	—	184	4.6	261	8.80	×	△
17	PA6 A-4 (参考例4)	GF/30wt%	—	1.36	—	185	4.5	260	8.81	×	△
18	PA66 A-5 (参考例5)	GF/30wt%	—	1.37	—	189	4.4	275	9.03	×	△
19	PA66 A-6 (参考例6)	GF/30wt%	—	1.37	—	190	4.3	274	9.01	×	△
20	PA66 A-8 (参考例8)	GF/30wt%	—	1.37	—	190	4.4	275	9.04	×	△
21	PA6 A-1 (参考例1)	CF/30wt%	—	1.26	—	203	3.0	280	17.01	×	△
22	PA66 A-5 (参考例5)	CF/30wt%	—	1.27	—	206	2.8	282	17.99	×	△

* ○：リ、ヒが殆ど認められない △：リ、ヒが若干認められる ×：著しいリ、ヒが認められる

【比較例1】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例1と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0067】【比較例2】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例7と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表

3に示す。

【0068】【比較例3】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例4と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0069】【比較例4】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例10と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0070】【比較例5】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例13と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0071】【比較例6】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例19と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0072】【比較例7】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例16と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0073】【比較例8】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例22と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0074】【比較例9】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例25と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0075】【比較例10】ポリアミド樹脂として参考例3で製造したナイロン6樹脂（A-3）を使用したこと以外は、実施例26と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0076】【比較例11】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例27と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結

果を表3に示す。

【0077】【比較例12】ポリアミド樹脂として参考例7で製造したナイロン66樹脂（B-3）を使用したこと以外は、実施例28と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0078】【比較例13】ポリアミド樹脂として参考例1で製造したナイロン6樹脂（A-1）100重量部に熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドしたものを使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例1と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0079】【比較例14】ポリアミド樹脂として参考例5で製造したナイロン66樹脂（B-1）100重量部に熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドしたものを使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例4と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0080】【比較例15】ポリアミド樹脂として参考例1で製造したナイロン6樹脂（A-1）70重量部にガラス繊維（繊維径10 μ m、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製）30重量部を熔融混練して得たペレットに、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドしたものを使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例11と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0081】【比較例16】ポリアミド樹脂として参考例5で製造したナイロン66樹脂（B-1）70重量部にガラス繊維（繊維径10 μ m、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製）30重量部を熔融混練して得たペレットに、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドしたものを使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例11と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0082】

【表3】

【表3】

比較例	ナイロン樹脂	ファイラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	PA6 A-3 (参考例3)	—	窒素	1.10	9.6	56	62	79	2.10	○	○
2	PA6 A-3 (参考例3)	—	炭酸ガス	1.09	9.4	57	63	80	2.11	○	○
3	PA66 A-7 (参考例7)	—	窒素	1.10	9.4	57	43	82	2.21	○	○
4	PA66 A-7 (参考例7)	—	炭酸ガス	1.09	9.2	58	45	82	2.19	○	○
5	PA6 A-3 (参考例3)	GF/30wt%	窒素	1.32	8.8	133	3.5	187	6.66	○	○
6	PA6 A-3 (参考例3)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.31	8.6	134	3.6	188	6.77	○	○
7	PA66 A-7 (参考例7)	GF/30wt%	窒素	1.33	8.6	136	3.3	198	6.83	○	○
8	PA66 A-7 (参考例7)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.32	8.6	137	3.4	199	6.93	○	○
9	PA6 A-1 (参考例3)	CF/30wt%	窒素	1.23	8.6	143	2.5	199	12.91	○	○
10	PA6 A-1 (参考例3)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.23	8.8	144	2.6	201	12.92	○	○
11	PA66 A-5 (参考例7)	CF/30wt%	窒素	1.24	8.6	150	2.3	203	13.67	○	○
12	PA66 A-5 (参考例7)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.23	8.6	152	2.4	205	13.70	○	○
13	PA6 A-1 (参考例1)	—	化学発泡	1.05	26.5	41	11.2	56	1.82	○	○
14	PA6 A-1 (参考例1)	GF/30wt%	化学発泡	1.27	24.1	93	1.2	139	5.38	○	○
15	PA66 A-5 (参考例5)	—	化学発泡	1.05	26.0	42	12.1	58	1.88	○	○
16	PA66 A-5 (参考例5)	GF/30wt%	化学発泡	1.27	23.7	96	1.1	142	5.80	○	○

* ○: 引、ヒケが殆ど認められない △: 引、ヒケが若干認められる ×: 引、ヒケが認められる

表1～3の結果からは、次の事項が明らかである。

【0083】実施例1～2より、末端カルボキシル基濃度 [COOH] が末端アミノ基濃度 [NH₂] より大きいナイロン6樹脂を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られ、また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。

【0084】実施例3より、粘度の高いナイロン6樹脂であっても、実施例1～2と同様の効果が得られることがわかる。

【0085】実施例4～6より、ナイロン66樹脂の場合でもナイロン6樹脂の実施例1～3と同様の効果が得られることがわかる。

【0086】実施例7～12より、超臨界流体を窒素か

ら炭酸ガスに変更した場合にも、窒素を用いた実施例1～6と同様の効果が得られることがわかる。

【0087】実施例13～14より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン6樹脂にガラス繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られ、また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。

【0088】実施例15より、粘度の高いナイロン6樹脂にガラス繊維を配合した組成物であっても、実施例13～14と同様の効果が得られることがわかる。

【0089】実施例16～18より、ナイロン66樹脂にガラス繊維を配合した組成物の場合であって、ナイロン6樹脂の場合の実施例13～15と同様の効果が得られることがわかる。

【0090】実施例19～24より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更した場合にも、窒素を用いた実施例13～18と同様の効果が得られることがわかる。

【0091】実施例25より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン6樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られ、また、ソリやヒケのない箱状成形品が得られることがわかる。

【0092】実施例26より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更した場合にも、窒素を用いた実施例25と同様の効果が得られることがわかる。

【0093】実施例27～28より、ナイロン66樹脂に炭素繊維を配合した組成物の場合にも、ナイロン6樹脂の実施例25～26と同様の効果が得られることがわかる。

【0094】比較例1～2より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいナイロン6樹脂を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0095】比較例3～4より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいナイロン66樹脂を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0096】比較例5～6、より末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいナイロン6樹脂にガラス繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0097】比較例7～8より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さい

ナイロン66樹脂にガラス繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0098】比較例9～10より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいナイロン6樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0099】比較例11～12より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より小さいナイロン66樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0100】比較例13より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン6樹脂を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0101】比較例14より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン66樹脂を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0102】比較例15より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン6樹脂にガラス繊維を配合した組成物を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合にはソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0103】比較例16より、末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ が末端アミノ基濃度 $[\text{NH}_2]$ より大きいナイロン66樹脂にガラス繊維を配合した組成物を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケのない成形品が得られるものの、この成形品は比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリアミド樹脂発泡成形品は、ポリアミド樹脂の特性を保持したまま、微細かつ均一な発泡状態を有しており、軽量化が可能である上に、ヒケやソリが少ない。

【0105】したがって、本発明によれば、各種ポリアミド樹脂成形品の軽量化、外観向上および寸法精度向上を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

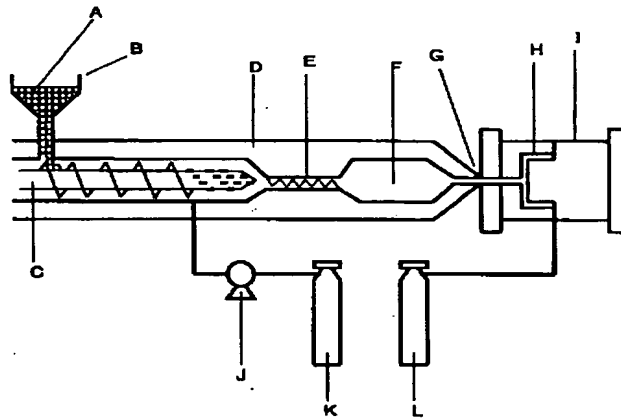
【図1】図1は本発明で使用する射出成形機の一例を示

す概略構成図である。

【符号の説明】

- | | | | |
|---|------------|---|-------------------|
| A | 成形材料 | F | 拡散チャンバー |
| B | ホッパー | G | ノズル |
| C | スクリュウ | H | キャビティ（成形品） |
| D | シリンダー | I | 金型 |
| E | スタティックミキサー | J | 昇圧ポンプ |
| | | K | ガスボンベ |
| | | L | カウンタープレッシャー用ガスボンベ |

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 BA32 BA33 BA84 CB53 DA03
DA08 DA35